

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520101151624

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

第二类和第三类有机混价体系分子内电子耦合强度的理论研究：双（1,4-二甲氧基苯）

Theoretical Investigation of Intramolecular Electronic
Coupling in Class II/III Organic Mixed-Valence Systems :
Bis(1,4-dimethoxybenzene)

杨娟花

指导教师姓名：赵 仪 教 授

专 业 名 称：物 理 化 学

论文提交日期：2013 年 6 月

论文答辩日期：2013 年 6 月

学位授予日期：2013 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2013 年 6 月

第二类和第三类有机混价体系中分子内电子耦合强度的理论研究双(十二甲氧基苯)

杨娟花

指导教师

赵仪教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	1
Abstract.....	3
第一章 绪论	5
参考文献	13
第二章 电子转移反应速率的概述	15
2.1 前言.....	15
2.2 电子转移双势阱模型	15
2.3 电子转移的 Born-Oppenheimer Approximation ^[23-27]	16
2.4 绝热和非绝热电子转移反应 ^[14,28-29]	21
2.5 电子转移反应的基本理论模型	22
2.5.1 Marcus 经典模型 ^[1,3,4,8,21,34,35]	22
2.5.2 Marcus 半经典模型 ^[14,15,36,37]	24
2.5.3 量子力学模型 ^[9,38-42]	25
参考文献	30
第三章 电子耦合强度的计算方法	32
3.1 前言.....	32
3.2 传统的电子耦合强度的计算方法	33
3.2.1 Koopmans' Theorem 方法	33
3.2.2 Generalized Mulliken-Hush 方法	33
3.2.3 Spin-Flip 方法	35
3.2.4 两态模型变分法.....	35
3.2.5 简化两态模型法.....	36
3.3 新的电子耦合强度的计算方法	37
3.4 量子化学计算问题	39
参考文献	40

第四章 双(1, 4-二甲氧基苯)分子内电子耦合强度的研究.....42

4.1 研究背景42

4.2 计算细节43

4.3 结果与讨论44

4.3.1 构型的优化.....44

4.3.2 电子耦合强度计算.....50

4.3.3 电子耦合强度与泛函 LC- ω PBE 中的 ω 值之间的关系.....58

4.3.4 结论.....61

参考文献63

第五章 总结与展望65

硕士期间发表论文66

致 谢.....67

Table of Contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English	3
Chapter 1 Introduction.....	5
References	13
Chapter 2 Introduction of Electron Transfer Reaction Rate.....	15
2.1 Introduction	15
2.2 Double Potential Model of Electron Transfer	16
2.3 Born–Oppenheimer Approximation of Electron Transfer ^[26-30]	18
2.4 Adiabatic and Nonadiabatic Electron Transfer Reaction ^[15,31-32]	21
2.5 Theoretical Model of Electron Transfer	22
2.5.1 Marcus Classical Model ^[1,3,4,8,21,34,35]	22
2.5.2 Marcus Semi-classical Model ^[14,15,36,37]	24
2.5.3 Quantum Mechanical Model ^[9,38-42]	25
References	30
Chapter 3 Computational Methods of Electron Coupling.....	32
3.1 Introduction	32
3.2 Traditional Computational Methods of Electronic Coupling	33
3.2.1 Koopmans' Theorem Method	33
3.2.2 Generalized Mulliken-Hush Method	34
3.2.3 Spin-Flip Strategy	35
3.2.4 The Variational Method of Two-State Model	35
3.2.5 Reduced Two-State Model	36
3.3 New Computational Method of Electronic Coupling	37
3.4 Computational Problems of Quantum Chemistry	39
References	40

Chapter 4 Intramolecular Electronic Couplings in Class II/III Organic Mixed-Valence Systems of Bis(1,4-dimethoxybenzene)	42
4.1 Background	42
4.2 Computational Details	43
4.3 Results and Discussion.....	44
4.3.1 Optimized Geometries	44
4.3.2 Electronic Coupling Calculations	50
4.3.3 Dependence of Electronic Coupling on ω Value in LC- ω PBE	58
4.3.4 Concluding Remarks.....	61
References	63
Chapter 5 Summary and Outlook	65
List of Publications	66
Acknowledgements	67

摘 要

在本论文中，我们从理论上探讨有效和准确计算影响分子内电子转移关键因素之一的电子耦合强度的计算模型和电子结构方法。在电子耦合强度的计算模型中，传统的方法有 Generalized Mulliken-Hush (GMH)、Koopmans' Theorem (KT)、Two-State Model (TM)和 reduced TM (RTM)等。虽然这些方法已经被广泛应用，但在实现过程中还是存在着一定的困难和限制，例如：GMH 方法需要电子激发态性质，由于目前电子结构理论对激发态计算的精度还不够，从而导致计算的电子耦合强度误差较大；KT 方法在两个透热势能面的交叉点处（电子转移的过渡态）成立，对非对称电子转移反应而言，发现交叉点本身就是难点；在使用 TM 方法时需要构建两个电子定域态，当电子耦合强度较大时，如何构造较好的定域态还存在着很大挑战；RTM 从轨道的角度出发构造定域态，克服了 TM 的困难，但是对于发生在分子内电子转移的体系很难应用，因为不清楚如何将体系分成两个模块从而来定义定域的非绝热波函数。

鉴于上述原因，我们首先提出了一种新的计算电子耦合强度的方法----改进的约化两态模型 (mRTM)。此方法是基于 KT 原理并结合 RTM 方法，从绝热表象出发构建非绝热波函数，因此在一定程度上克服了传统方法中遇到的难点，非常适合分子内电子耦合强度的计算。然后我们进一步调查了各种电子结构计算（从 Hatree-Fork (HF) 到纯密度泛函 (DFT)）方法对电子耦合强度的影响，为选取较准确得到电子耦合强度的电子结构计算方法提供了一定基础。

在具体应用中，我们以有机混价体系双甲氧基苯阳离子 $[D-(Ph)_n-D]^+$ ($D=2,5$ -二甲氧基-4-苯甲基, $n=0, 1, 2$) 为例，首先利用不同的电子结构方法来获得合适的优化几何构型；然后在该几何构型下，利用不同的电子耦合强度计算模型和电子结构计算方法得到电子耦合强度；我们进一步研究了电子耦合强度与长程密度泛函 LC- ω PBE 中的 ω 值之间的关系。研究表明，长程密度泛函 CAM-B3LYP 和 ω B97X-D 对于离域体系几何构型的优化来说是一个好的选择，而对于接近定域和完全定域的有机混价体系而言，泛函 M06HF 和 LC- ω PBE 是比较适合的；在对电子耦合强度的计算过程中我们发现纯的密度泛函将低估电子耦合强度而 HF 将高估；利用传统的 GMH 模型来计算电子耦合强

度时，它的值对泛函中的 HF 交换项的组成比较敏感，而从新模型获得的电子耦合强度对电子结构方法的选取不太敏感且和实验值比较接近。

关键词：电子转移；电子耦合强度；长程密度泛函；两态模型

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In this thesis, we theoretically investigate accuracies of the models and electronic structure theories for the calculation of intramolecular electronic couplings for electron transfer in organic mixed-valence systems. There exists many available models for electronic coupling, such as the Generalized Mulliken-Hush (GMH), Koopmans' Theorem (KT), Two-State Model (TM) and reduced TM (RTM). Although those models have been widely applied to calculate the electronic coupling, they have limitations in practice. For instance, GMH requires some quantities of molecular excited-state. However, the accurate calculations of these quantities for large molecules are limited by the present electronic structure theories. The KT is only applicable at the crossing points of two diabatic potentials. However, to find this crossing point itself is difficult for asymmetric electron transfer. The TM requires constructing two charge localized states, but it is very difficult to construct two different charge localized states, especially for the case of strong electronic couplings. The RTM starts from the molecular orbitals (MO) to construct charge localized states, overcoming the difficulty of the TM. However, it is only suitable for intermolecular electron transfer because it is not clear how to divided systems into two fragments for intramolecular electron transfer.

In the thesis, we propose a new modified reduced two-state method (mRTM) to overcome the deficiency mentioned above. The mRTM is based on KT mechanism and combines RTM to construct diabatic wave functions from an adiabatic representation. Thus, it is well suitable for intramolecular electron transfer. In order to get a quality classification of electronic structure theories in the accurate calculations of electronic couplings, we further investigate the dependence of electronic couplings on electronic structure theories (from Hatree Fork (HF) pure density functional theory (DFT)).

In the concrete applications, we take the organic mixed-valence system $[D-(Ph)_n-D]$ ($D=2,5$ -dimethoxy-4-methylphenyl, $n=0,1,2$) as an example. We first use different electronic structure methods to optimize their geometries to get reasonable geometries by comparing the experimental results. At the obtained geometries, we then calculate the electronic couplings with different electronic coupling models and different electronic structure methods. Especially, we investigate

the electronic coupling with respect to the ω value in the long-range corrected density functional LC- ω PBE. The geometric optimizations show that CAM-B3LYP and ω B97X-D are good choices for delocalized systems while LC- ω PBE and M06HF are suitable for the systems from charge almost localization to localization. The calculations of electronic couplings demonstrate that the pure functional generally underestimates the electronic couplings whereas the pure HF overestimates them. Furthermore, the electronic couplings from the GMH are very sensitive to the HF component in functionals, which makes it a challenge to accurately estimate the values. The electronic couplings from the new mRTM are less sensitive to the ω value in LC- ω PBE functional and they are also consistent with the experimental data.

Keywords: electron transfer, electronic coupling, long-range corrected density functional theory, two-state model

第一章 绪论

电子转移(electron transfer)指的是电子从分子的一个部位转移到该分子的另一个部位或者是从一个分子转移到另一个分子,前者属于分子内电子转移,后者属于分子间电子转移。对电子转移反应的认识,人们是在理论和实践相互促进的过程中逐渐深化的。电子转移反应的研究最早始于20世纪三、四十年代,当时人们就已经注意到许多与电子转移有关的电化学现象,并且开始初步探讨有关电子转移机理的问题,但是当时人们对电子转移反应的认识并不深刻。四十年代中期,人们开始研究化学中最简单的电子转移反应即溶液中的同位素交换反应或者称单电子转移反应,同时为了研究金属电极的电子转移反应,人们发展了一些新技术。到了四十年代后期,在化学反应动力学中,电子转移反应成为了一个相当活跃的研究领域,展现出让人非常鼓舞的新局面。不过由于当时统一理论基础的缺乏,导致人们对电子转移反应机制的认识是杂乱无章的。目前,由于电子转移反应的多样性和复杂性,在理论研究中还存在着不少薄弱的环节和问题,谱学研究的方法获得的电子转移现象还需要有效的理论解释,如光诱导条件下的电荷分离机制及电子转移的动力学问题;为电场中电子转移的动力学行为以及电子器件的作用机制的研究;生物分子乃至生命体中的电子转移和溶剂环境对其动力学过程的控制作用等。

电子转移反应的过程,在众多的体系中都涉及到了,如:金属的氧化还原反应,有机化合物的分子内和分子间电子转移,自由基的亲核取代反应等;功能材料中的光电转换材料、分子开关、分子二极管及分子导线等;有机电子学器件的电子输送、太阳能光电池的工作等;生物体系中绿色植物的光合作用、动植物的呼吸作用等。电子转移的普遍性决定了电子转移的重要性。与电子转移有关的研究工作曾多次获得诺贝尔化学奖^[1]:1983年授予 H. Taube,表彰他对无机化学体系氧化还原反应机制的开创性贡献;1988年授予 H. Michel、J. Deisenhofer 及 R. Huber,奖励他们在细菌光合作用中一系列光致电子转移机理研究方面的突出贡献;1992年授予 R. A. Marcus,肯定他在电子转移理论方面所做出的首创性成就;1998年授予 John Pople 和 Walter Kohn,以表彰他们对密度泛函理论和量子化学计算方法做出的重大贡献。由于电子转移的普遍性和重要性,以致在

很多的学科领域中都引起了科学家对电子转移过程的研究,如分子生物学(DNA的损坏/修复,氧化还原酶,光合作用),合成化学,超分子化学及显示器技术(光激发仪器)(扫描隧道显微镜,半导体),物理学等。从上个世纪中叶以来,越来越多的人开始重视电子转移过程的研究,是当代化学研究的前沿课题之一[2]。

在化学、生命学科以及材料学和物理学等众多领域中都涉及到了电子转移反应并且在其中起着非常重要的作用,因此对其研究具有非常重要的理论意义和广泛的应用前景^[3-8]。对电子转移过程的研究其手段主要有两种:一种是利用实验方法进行研究,如离子强度检测技术、磁共振技术、瞬态吸收光谱检测技术、电子束脉冲技术等;另一种是通过动力学模型来进行理论计算研究。经过合成化学家、实验化学家和理论化学家的互相合作,使得对于复杂的电子转移过程中涉及到的重要的基础问题进行研究成为了可能。为了能够研究主宰电子转移的结构因素,实验化学家和合成化学家通过设计合成巧妙的模型化合物,如给体和受体之间的距离、分子体系的内电场、分子的构型以及反应体系的介质等;可以通过理论化学家的推导计算的结果来确定一些实验不能确定或者是难以确定的量,像给体和受体之间的电子耦合强度、过渡态的结构等。

几十年来,在很多领域中,虽然有关电子转移过程的实验研究已取得了突破性的进展,尤其是随着实验技术的飞速发展,人们已经能够使用飞秒技术来观察一些远程电子转移的过程,但是对于电子转移机制的认识还是不深刻。因此,从理论的角度弄清楚电子转移的机制、研究有关的动力学问题,从而为最终实现人工控制电子转移的过程提供非常重要的理论基础,具有非常重要的现实意义。在对电子转移过程的研究中,由于有机混价体系的电荷布局呈现出从离域到定域变化的性质,因此它们被广泛的用来作为模型体系来研究基本的电子转移过程。所谓的有机混价体系指的是在同一个体系中,同种元素呈现着不同的氧化态,它们通常是由通过饱和或者是非饱和桥连接的两个或者是两个以上的氧化还原中心组成。这类体系可以通过热或者是光诱导来发生分子内的电子转移。在有机发光二极管和太阳能电池中,有机混价体系是有效的空穴传输材料。在有机混价化学中,电荷定域或者离域的问题是研究有机混价体系所关注的热点,对于由一个桥单元(b)连接的具有两个氧化还原点(R)单电子的有机混价体系而言,它们存在两种极端的形式,即 $R^{n+}-b-R^{(n+1)+}$ (完全定域) 和 $R^{(n+0.5)+}-b-R^{(n+0.5)+}$ (完全离域),

除此之外还存在着介于这两者之间的情况^[9-16]。对于不同的有机混价体系而言，Robin 和 Day^[17]介绍了一种有用的分类方法来将它们分成三类。第一类指的是给体态和受体态之间没有相互作用的体系，在这类体系中没有电子转移。第二类指的是电荷完全定域的体系，给体态和受体态之间的相互作用不是很强，电子能够从一个氧化中心转移到另一个氧化中心；第三类指的是电荷布局处于完全离域状态的体系，给体态和受体态之间的相互作用很强。最近，许多的科研工作者发现有些有机混价体系是处于第二类和第三类之间的，也就是说在这些体系中电荷布局是基本离域的。

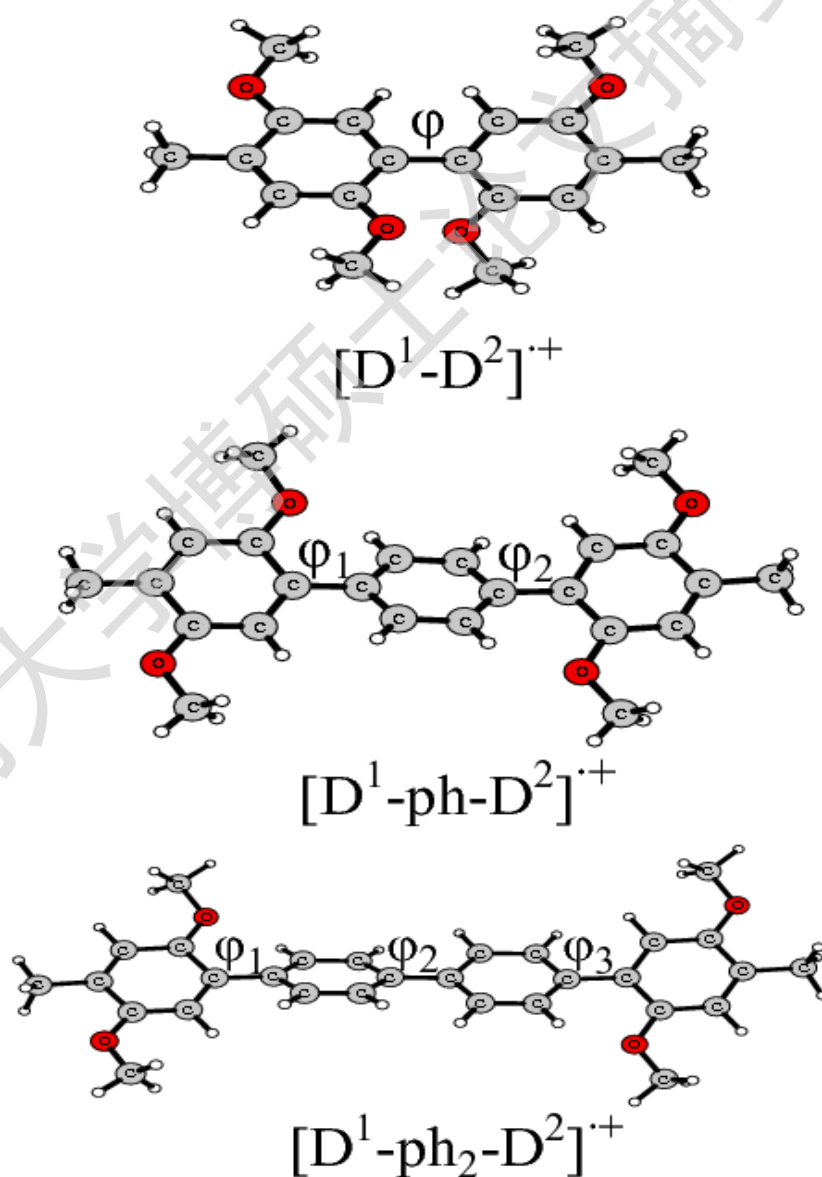


图 1.1 有机混价体系 $[D-(Ph)_n-D]$ ($D=2,5$ -二甲氧基-4-苯甲基, $n=0, 1, 2$)的结构; D^1 与 D^2 分别指的是左边和右边的氧化还原中心

有机混价自由基离子体系最早的研究可以追溯到1950s, 主要利用电子-自旋共振 (ESR) 方法来详细地研究自由基阳离子和阴离子, 但是当时研究的体系并不是叫做有机混价体系, 虽然当时的研究所关注的是自旋密度的离域性和定域性。然而, 有机混价体系这个术语最早开始使用是始于1958年的无机化学中, 不过并不是用来定于有机类似物的, 这种情况直到1980s。在1980s, 通过ESR方法和自旋离域的理论计算, 有机混价化学的第一个时代终于到来了, 不过当时有机混价体系一般是无机化学其中的一个研究领域。至1990s, 在Marcus-Hush理论的背景下, 当价间电荷转移 (intervalence charge transfer (IV-CT)) 带被运用到有机混价体系的时候, 这种情况发生了较大的变化, 越来越多的人开始关注并且研究这类体系的相关性质。随着对有机混价体系的不断深入研究, 人们提出了许多不同种类的氧化还原中心, 如二醌、双酮、吡啶、双胍、双三芳胺、双烷氧基苯等, 在过去的十几年里, 氧化还原中心为双胍、双三芳胺、双烷氧基苯的有机混价体系吸引了科研工作者广泛的兴趣^[13,16,18-34], 如图1.1所示的以双烷氧基苯为氧化还原中心的有机混价体系。

众所周知, 在探讨微观机理方面, 理论研究有着不可替代的重要作用。1956年, 罗道夫-阿瑟-马库 (Rudolph Arthur Marcus) 发表的论文“关于包含电子转移的氧化-还原反应理论 I”中^[35]提出了有关电子转移反应的理论, 即 Marcus 理论。在对 Marcus 电子转移理论认识的过程中并不是一帆风顺的, 而是在对电子转移过程的普遍性和重要性的认识不断深入, 以及实验成功证实了 Marcus 理论之后, 人们才达成了它可以为光诱导电子转移反应提供最有价值的理论基础的共识。从 Marcus 理论^[36]创立以来, 电子转移理论在众多科学研究工作者长期不断的共同努力下得到了迅速的发展, 相继形成了经典、半经典以及量子力学的理论计算模型。在化学、物理、生物等领域中, Marcus 理论被广泛地用来处理众多的电子转移体系, 正确地预测了很多电子转移反应的机理。基于 Marcus 教授在创立和发展电子转移理论中所做出的巨大贡献, 于 1992 年授予他诺贝尔化学奖^[1]。至此之后, 相继出现了各种研究电子转移的理论, 并且电子转移理论与其他学科之间相互交叉、相互渗透, 从而形成了许多基于电子转移过程的新研究领域。针对不同领域内电子转移过程的不同特点, 其他的各种理论方法也相继产生, 如为了处理光电子转移问题, N. S. Hush 等提出的 Marcus-Hush 理论^[37-39], 各种发展的非绝热过渡态理论以及其他相关的半经典理论^[40-49], 经典理论方法^[50-55]和纯粹

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库